

2022

リオトリピック液晶の単結晶を用いた精密 X 線解析法の確立

[1] 組織

代表者：太田 昇
(公財) 高輝度光科学研究センター)
対応者：岡 俊彦
(静岡大学電子工学研究所)

[2] 研究経過

水中で自己組織化した脂質・界面活性剤膜は、柔軟性や揺らぎを含む周期的な曲率平面で構成された 3次元構造体を形成する。これは 3次元的に高度に折りたたまれているので、その空間を利用してドラッグデリバリーの輸送体として利用が期待されるものである。しかし、このような構造体の多くは多結晶体であり、相の割れ目や境界が存在し、空間を無駄なく利用することが困難と考えられる。本プロジェクトでは、脂質・界面活性剤の自己組織化をマニピュレーションすることで柔軟性や揺らぎを持ったまま相の割れ目のない単結晶の作成・応用を目指す取り組みとともに、既存の晶系だけでなく新規晶系を含めた 3次元的な可視化を行うためのイメージングシステムの確立を目指し研究を行った。

この柔軟性や揺らぎが顕著な分子集合体において、単結晶が形成されることはすでに報告されている。1987年に Charvolin らの研究グループによってキュービック相 (Ia3d) の単結晶化の報告がなされているが、その単結晶作成には温度操作の時間を掛けてゆっくりと進行させる必要があった。岡ら (2014) は、脂質のモノオレインを用い L3 相からキュービック相を経由させることで温度操作なく容易に単結晶を得られることが明らかになった。相の割れ目や境界が少なく、均質で無駄なく空間を利用できる単結晶が温度履歴を気にせず得られるので、その応用が期待される。

上記手法で重要な点は、両親媒性分子が自己組織化するという自然の仕組みの利用と同時に、エピタキシャルな結晶成長を促すように成長領域の界面制御を行うことである。一般的な結晶成長と同様に化学ポテンシャルの制御を精密に行うことになるが、曲率平面で構成される構造体を対象とする場合には、非平衡状態から平衡状態への移行過程での物質の輸送現象を駆動力とすることが有効である。ただし、

この手法で問題になることは、非平衡の移行状態にある両親媒性分子と溶媒の形成する自己組織化状態が、どの程度の分量比であるか不明な点にある。クロスニコル環境下の偏光顕微鏡観察では、相特有の像を観察できる。相図がすでに分かっているものであれば、相境界の濃度を像の変化を手掛かりに知りうる。しかし、同一相が続く領域では、詳細な分量を知ることはできない。

本プロジェクトが取り扱う X 線解析法では、組織化構造の対称性と周期性を得ることが可能である。非平衡で移行状態にある組織化構造の詳細な分量を知るためには、事前に周期性と量比の関係をj得ることで上記問題点を回避できる可能性が考えられる。また、トポロジー的な観点では、周期的曲率平面を持つ物質系の膨潤挙動から分子形状パラメータの情報を導き出す可能性が議論されている点にも注意を払いプロジェクトを展開した。

本プロジェクトでは、柔軟性や揺らぎを含む周期的な曲率平面で構成されたリオトリピック液晶の単結晶を精密に解析するためのシステムの確立も取り組んでいる。単結晶の構造解析では、原点の周りに 3次元的に分布する格子点を限なく実験的に観測することが重要となる。すなわち原点に接した球面 (Ewald 球) が他の格子点と交わるとき、その格子点を観測していることに等しい。したがって、この球をプローブと見なし、原点に球を接したまま 1 軸方向に球を回転させても、計測できない格子点 (領域) を含んでしまう。今回、この回転軸を 2 軸に増やし、全方位の空間を計測できるイメージングシステムの構築をおこなった。このとき、リオトリピック液晶の単結晶は、キャピラリーチューブ内に形成されるので、キャピラリーの長さ方向で 50 mm 程度を調査できるように配慮を行った。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

非イオン性界面活性剤の立方晶 (Ia3d) の格子定数と体積分率の関係を図 1 に示す。今回得られた関係は、直線性を示しており、格子定数から体積分率を見出す可能性が示された。一方、図 1 の傾きは分子形状パラメータを表すと提案される値であるが、へ

キサゴナル(0.5)とミセル(0.3)の間の 0.4 を示しており、予想値 0.5~1 より低く見出された。

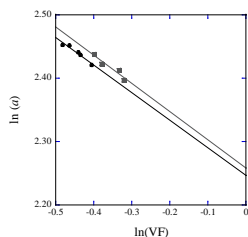


図1 立方晶(Ia3d)の格子定数と体積分率の関係

結晶の回転軸の構成を図1左に模式的に示す。 θ 軸の回転により結晶のスポットを計測するが、スポットを計測できない空間が上下方向のコーン状に模式的に示されている。 χ 方向に45度傾いた ϕ 回転軸を180度回転させることによって、このコーン状の領域を水平方向に移行することで、つづく θ 軸の回転計測によって全方位を計測できるシステム構成とした。

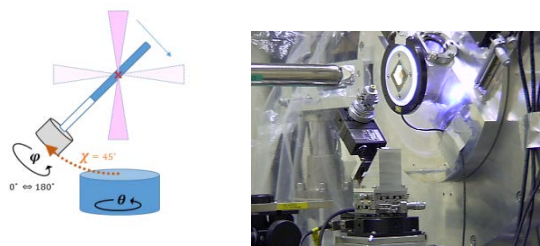


図2 (左) 結晶構造解析の回転軸構成と計測できない領域の模式図。(右) 構築した解析システムの写真

今回製作した2軸イメージングシステムを図2右に示す。試料のキャピラリーを取り付けるためのゴニオヘッドがあり、その下に ϕ 回転軸が配置されている。キャピラリー内の結晶試料を調査できるように、キャピラリーと平行にスライドステージを配置している。これによって、キャピラリーの長手方向におよそ60 mmに渡って結晶を調査できるようにしている。 χ に45度の傾きを与えるための固定台および回転軸を一致させるXYステージが配置され、最下段に θ 軸を配置する。

このシステムで、 θ 軸を0度、90度、180度に回転させたときの写真を図3に示す。X線を照射する位置を十字で示した拡大像では、試料に見立てたピン先が回転によって位置ずれを生じていないことが分かる。ステージ類も回転によって小角散乱装置に干渉しない。加えて、キャピラリーの長手方向に50 mmスライドステージを手動で駆動させても、キャピラリーの中心を捉えていた。

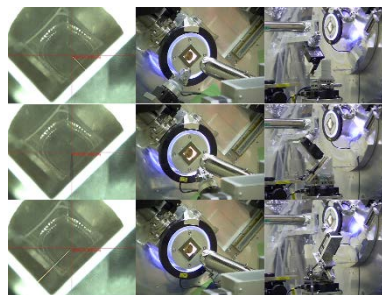


図3 構築したシステムを駆動時の様子。(上段) $\theta = 0^\circ$, (中) $\theta = 90^\circ$ (下) $\theta = 180^\circ$

このように作成したシステムを用い、計測した例を図4に示す。図4の左では、 $\phi = 0$ 度で計測した立方晶の $\langle 400 \rangle$ (多重度因子6) について青点で示し、 $\phi = 180$ 度では赤点で示した。それぞれで計測した回折斑点は異なる位置で観測されるが、システムを考慮した軸変換

$$\begin{aligned} q_{x,\phi=0} &= -q_{x,\phi=180} \\ q_{y,\phi=0} &= -q_{z,\phi=180} \dots(1) \\ q_{z,\phi=0} &= -q_{y,\phi=180} \end{aligned}$$

を行った結果を図3右に示す。赤点と青点がおおよそ一致し、システムとして機能していることが分かる。

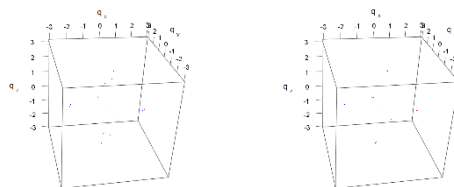


図4 計測した立方晶の $\langle 400 \rangle$ (多重度因子6) 空間配置 ($\phi = 0^\circ$ (青)、 $\phi = 180^\circ$ (赤)). 左図は軸変換適応前、右図は軸変換後を示す。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトは、X線小角散乱法と単結晶構造解析の回転結晶法を組み合わせたイメージング法に、 χ 方向に45度傾いた ϕ 軸回転とスライドステージを加え、キャピラリー中に作成したリオトロピック単結晶の構造解析を、より精密に逆格子を議論でき、キャピラリーを隈なく調査できるように展開した。本プロジェクトで構築したイメージングシステムは新規性を含む自己組織化した脂質・界面活性剤に幅広く応用できるので、今後の発展が期待できる。

[4] 成果資料

本プロジェクトによる成果は、速やかに論文として発表する。

出張報告

氏名：太田 昇

所属：公益財団法人高輝度光科学研究センター

期間：平成29年1月23日～25日

用務先：静岡大学大学院理学研究科

用務内容：共同研究プロジェクトの打ち合わせおよび実験

主たる対応者：岡 俊彦